Dr. Stanisław Władysław Sobolewski.

Die Kondensation von p-Tolilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Alkyläthern derselben

Die Kondensation

von

p-Tolilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Alkyläthern derselben.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Stanisław Władysław Sobolewski,
LIC. RER. NAT.
aus Chwałki, Gouv. Radom (Polen).

ACAD. HELVET. BIBL.

Freiburg (Schweiz)
St.-Paulus-Druckerei
—
1911

Kochanym Rodzicom i

Wujowi

pracę niniejszą poświęcam.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz vom Mai 1909 bis zum Juli 1910 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0062

EINLEITUNG.

Es ist jedem Chemiker bekannt, wie große Dienste die Stereochemie in der Aufklärung von Isomeriefällen geleistet hat, für welche die Strukturchemie allein keine genügende Deutung gab. Zahlreiche Isomerien lassen sich auf Grund stereochemischer Anschauungen nicht nur einwandfrei erklären, sondern auch voraussehen, und die fortschreitende Forschung hat in sehr vielen Fällen solche Voraussichten bestätigt.

Es sind indessen Substanz-Modifikationen (scheinbare Isomere) bekannt geworden, deren Auftreten sich auch durch stereochemische Erwägungen nicht begründen läßt, während es in anderer Art befriedigend erklärt werden konnte. Es sei z. B. an die dritte Thiophencarbonsäure erinnert, deren Existenz die strukturelle Auffassung des Thiophens, die V. Meyer aufgestellt und begründet hatte, als unzutreffend erscheinen ließ, bis es der Experimentierkunst dieses Forschers gelang, diese dritte Säure als eine « Krystallvereinigung » der beiden anderen Thiophencarbonsäuren zu charakterisieren [1].

Eine andere Isomerieerscheinung, die erst nach jahrzehntelangen, sorgfältigen und mühevollen Beob-

[1] Ann. d. Chem. **236,** 200 (1886) ; vergleicht dazu Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2891, Anmerkung (1886) ; auch **18,** 1326, 1770, 3005 (1885).

achtungen wenigstens teilweise aufgeklärt werden konnte, ist die der Zimtsäuren. Die Theorie von van t'Hoff läßt zwei stereoisomere Zimtsäuren voraussehen. Als trans-Form wird die gewöhnliche Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° aufgefaßt, während die cis-Form in nicht weniger als drei verschiedenen Modifikationen vorliegt. Die eine derselben, die Allozimtsäure Liebermann's [1], schmilzt bei 68° und läßt sich sowohl bei der Verarbeitung von Cocainrückständen wie auch synthetisch [2] erhalten. Eine zweite cis-Form [3], die Iso-zimtsäure vom Schmelzpunkt etwa 57°, isolierte Liebermann gleichfalls aus Cocainrückständen, konnte sie aber längere Zeit nicht wieder erhalten. Endlich fand Erlenmeyer sen. [4] noch eine Isozimtsäure vom Schmelzpunkt 38°–46°.

Eine sichere Aufklärung über die Natur der letzteren drei Säuren brachten erst die Arbeiten von Biilman [5], welcher nachwies, daß dieselben in ihrer Struktur und Konfiguration als identisch aufzufassen sind, und daß ihre Verschiedenheit eine ausschließlich krystallographische ist: die cis-Zimtsäure ist trimorph.

Über weitere von Erlenmeyer jun. beschriebene Zimtsäuren sind die Akten noch nicht geschlossen. [6]

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **23,** 2510 (1890).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **25,** 950 (1892) und **26,** 1571 (1893).

[3] Ber. d. D. Chem. **23,** 141 und 2513 (1890).

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **23,** 3130 (1890) und Ann. d. Chem. **287,** 1 (1895).

[5] Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 182, 1443 (1909); Vergleiche hierzu: Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 1027 (1909); sowie Liebermann und Trucksäß, Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 4659 ff. (1909) **43,** 411 (1910).

[6] Vgl. z. B. Erlenmeyer jun., Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 521 und 2649 (1909).

Polymorphie dürfte öfters die Ursache des Auftretens von scheinbar isomeren Formen sein. [1]

In anderen Fällen ließen sich solche auf Desmotropieerscheinungen zurückführen. [2] Aber es bleiben immer noch Beispiele von Isomerien übrig, deren Grund man nicht kennt. Berühmt sind in dieser Hinsicht die fünfte und sechtse Methyl-Harnsäure von v. Loeben, bezw. E. Fischer und F. Ach. Die jetzt gebräuchliche Formel der Harnsäure läßt bekanntlich nur vier strukturisomere Monomethylverbindungen voraussehen. Man kann sich zwar hier durch Zuhilfenahme von stereochemischen und anderen Anschauungen helfen: «Aber alle diese Betrachtungen», sagen E. Fischer und F. Ach [3], » sind für uns in hohem Maße unbefriedigend; was man von einer nützlichen Theorie verlangen muß, daß sie ein einfaches Bild der Erscheinungen gibt, welches durch neue Beobachtungen kontrolliert werden kann, fehlt hier. Wir sind weit davon entfernt, den ungeheuren Nutzen leugnen zu wollen, welchen struktur- und stereochemische Betrachtungen der organischen Chemie geleistet haben, und auch voraussichtlich noch weiter leisten werden; aber das darf uns nicht hindern, auch die Grenzen ihrer Nützlichkeit zu erkennen. Nach dem Entwicklungsgang der organischen Chemie ist es begreiflich, daß die theoretischen Anschauungen in erster Linie auf die einfachen Verbindungen, zumal die Kohlenwasserstoffe und ihre Sauerstoffderivate, zuge-

[1] Vergl. hierzu die während des Druckes der vorliegenden Dissertation erschienene interessante Abhandlung von Biilmann: Über Isomerie und Polymorphie, Ber. d. D. chem. Ges. **44,** 827 (1911).

[2] Vergl. hierüber: V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. II Aufl. Bd. I, S. 120 (1907).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **32,** 2726 (1899).

schnitten wurden. Mit dem fortschreitenden Studium der Stickstoffverbindungen stößt man immer mehr auf Erscheinungen, welche nur in gezwungener Weise durch die jetzigen Anschauungen und Formeln dargestellt werden können, und wo man sich des Gefühls nicht erwehren kann, daß die Wirklichkeit mit unserer Formulierung nur noch in losem Zusammenhange steht. »...

« So lange man allerdings nichts Besseres an die Stelle zu setzen hat, wird struktur- und stereochemische Formulierung unentbehrlich sein. Aber um so mehr ist es Pflicht, sich bewußt zu bleiben, welche Unvollkommenheiten derselben anhaften. »

Andere, minder bekannte, auch noch nicht sehr eingehend untersuchte Modifikationen von bisher zweifelhafter Natur finden sich unter den Derivaten der Di- und Tri-arylmethane und ähnlichen Verbindungen. So berichtet Lehne [1], daß das α-Naphthyldiphenylmethan in zwei Modifikationen (wohl dimorphen Formen) auftritt : « Je nach der Beschaffenheit und Menge des angewandten Lösungsmittels erhält man einmal Krystalle, welche bei 134°, das andere Mal solche, welche bei 149° schmelzen. Es gelingt leicht, durch Umkrystallisieren oder Schmelzen die erste Modifikation in die zweite überzuführen. »

Unter den Derivaten des Triphenylcarbinols ist die Bittermandelölgrün-Base zu nennen, über welche E. und O. Fischer [2] folgendes sagen : « Die aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene Leukobase zeigt .... mehrere physikalisch verschiedene Modifikationen, von denen die eine in Blättchen mit dem Schmelzpunkt

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 358 (1880); vergl. Hemilian, ebenda, S. 678 und Acree, **37,** 617 (1904).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 798 (1879).

93°–94°, die andere in Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 102° krystallisiert. Beide Modifikationen ließen sich durch variierte Krystallisationsversuche bei Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln, Temperatur u. s. w. teilweise in einander überführen.» Nach O. Lehmann [1] existieren sogar drei Modifikationen der Base.

Einfacher gebaut ist das 2,5-Dimethoxytriphenylmethan von H. Kauffmann und Grombach [2], das gleichfalls in zwei Modifikationen vorkommt, nämlich in Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, oder in Blättchen vom Schmelzpunkt 84°. Wurde erste Form im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, so erstarrte sie nach dem ersten Schmelzen, um sich nun zum zweiten Male bei 104° zu verflüssigen; auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter den gewöhnlichen Bedingungen geht die niedriger schmelzende Form in die höher schmelzende über. Umgekehrt kann man die letztere in die erstere überführen, wenn man jene aus sehr konzentrierter überkalteter alkoholischer Lösung auskrystallisieren läßt.

Ferner sei an die beiden Formen des Triacetylaurins von Herzig [3] erinnert, von denen die eine vom Schmelzpunkt 146°–148° beim mehrtägigen Stehen ihrer Lösung in Eisessig in die andere vom Schmelzpunkt 170°–171° übergeht.

Ähnlich dürfen wohl die Verhältnisse beim Benzaurindiacetat liegen, das nach Döbner [4] bei 116°–119°

[1] Ebenda; vergl. dazu Lehmann, Inauguraldissertation: «Über physikalische Isomerie», Leipzig (1877).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 2705 (1905).

[3] Monatsh. **17,** 191 (1896).

[4] Ann. d. Chem. **217,** 227 (1883); Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 3757 (1905); vergl. Julius Schmidt und Mezger; ebenda **39,** 3896 (1906).

schmilzt, während Herzig und Wengraf [1] es in neun von zehn Fällen mit dem Schmelzpunkt 144°–146° erhielten und nur im zehnten Versuche und zwar mit sehr schlechter Ausbeute zu einem Körper mit dem von Döbner angegebenen Schmelzpunkte gelangten.

Bei der Behandlung der Diphenylenglycolsäure vom Schmelzpunkt 162° mit Essigsäureanhydrid erhielten Julius Schmidt und Bauer eine gleich zusammengesetzte Verbindung vom Schmelzpunkte 212°, die sie anfänglich als ein Stereoisomeres zu betrachten geneigt waren, später jedoch nicht wieder gewinnen und daher nicht näher charakterisieren konnten.

Veranlassung zu der nachstehend beschriebenen Experimentaluntersuchung gab eine Beobachtung von Bistrzycki und Landtwing [2] über zwei Modifikationen der 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure, die durch Kondensation von Benzilsäure mit Salicylsäuremethylester in Benzollösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid erhalten wurde und zwar zunächst — nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser — in Täfelchen der sogenannten Form I. Dieselbe schmilzt, rasch erhitzt, bei 167°, wird dann wieder fest (Form II) und schmilzt abermals wieder bei 202°.

« Beim langsameren Erhitzen ist der erste Schmelzpunkt oft weniger deutlich zu beobachten, weil die Substanz überhaupt nicht ganz klar schmilzt. »

Derselbe Übergang der Form I in die bei 202° schmelzende Form II findet auch beim Umkrystallisieren der ersteren aus Eisessig, oder beim längeren

[1] Monatsh. für Chem. **22**, 607 (1901).

[2] Vergl. Landtwing: Dissertation, Freiburg (Schweiz), S. 23 ff. (1906).

Schütteln mit rauchender Salzsäure statt. Wird das Rohprodukt der Kondensation nicht aus Methylalkohol, sondern aus Benzol, unter Zusatz von wenig Ligroin krystallisiert, so erhält man zugespitzte, prismatische, wetzsteinähnliche Krystalle, die ½ Mol. Benzol enthalten. Sie verlieren dasselbe, indem sie verwittern, bei 85° und schmelzen dann bei 202°. Form II wurde auch in sehr schlechter Ausbeute erhalten, als die Kondensation in Tri- oder Tetrachlormethanlösung ausgeführt wurde. Sie krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in farblosen, flachen, zu Drusen vereinigten Prismen, die sofort bei 202° schmelzen, ohne vorher irgend welche Veränderung zu zeigen.

Form I wurde nicht immer erhalten, öfters entstand direkt Form II unter anscheinend gleichen Kondensationsbedingungen. Doch ist Form I so oft und zu verschiedenen Zeiten aufgetreten und das Schmelzen und Wiedererstarren erfolgte in so charakteristischer Weise, daß an der individuellen Existenz von I nicht zu zweifeln ist. Die a priori naheliegende Vermutung, daß I nichts anderes sei als eine mit Verunreinigungen behaftete Form II ist nach Bistrzycki und Landtwing ausgeschlossen.

Beide Formen sind gleich zusammengesetzt. Unterschiede im chemischen Verhalten konnten nicht beobachtet werden, wohl aber verschiedene Löslichkeitsverhältnisse: 0,576 g der Form I waren schon in 2 ccm siedendem Benzol leicht löslich, während die gleiche Menge der Form II erst von 8 ccm desselben aufgenommen wurde; auch die Löslichkeit in Chloroform ist verschieden und zwar bei II geringer. In kochendem Ligroin sind beide Formen sehr schwer löslich, I krystallisiert aber beim Erkalten in nicht gut ausgebildeten rhombenförmigen Täfelchen aus,

während Form II sich nicht abscheidet. Aus Äthylalkohol kann man die beiden Formen verschieden krystallisiert erhalten.

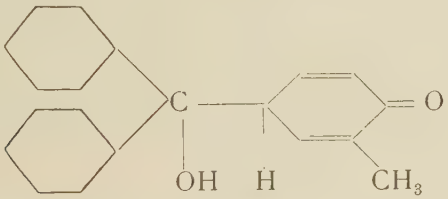
Auch in diesem Falle erscheint nach den vorliegenden Beobachtungen eine strukturelle oder sterische Isomerie beider Modifikationen ausgeschlossen. Es dürfte sich vielmehr wiederum um dimorphe Formen einer und derselben chemischen Substanz handeln. Immerhin ist es auffallend, daß gerade in der Gruppe des Triphenylmethans bereits so oft polymorphe Formen beobachtet worden sind, und es war zweifellos von Interesse festzustellen, ob sich vielleicht bei Verbindungen, die ähnlich wie die Oxy-carboxmethyl-triphenylessigsäure gebaut sind, gleichfalls zwei Modifikationen fassen ließen. Bistrzycki und Landtwing haben in dieser Richtung, allerdings nicht eingehend, das Kondensationsprodukt der Benzilsäure mit Salicylsäure-*äthyl*ester studiert und zwar mit negativem Erfolge. Dagegen haben Bistrzycki und Tarczyński[1] Andeutungen dafür gefunden, daß die Verbindung aus Guajacol und Benzilsäure, die 3-Methoxy-4-oxy-triphenylessigsäure, in zwei Formen auftreten kann, die jedoch noch nicht so sicher präzisiert werden konnten, wie die oben besprochenen Formen des Salicylsäuremethylesterderivates.

Von diesen Erwägungen geleitet, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Bistrzycki die Kondensation der jetzt leicht zugänglichen p-Tolilsäure mit Guajacol, Ajacol (Monomethyl, bezw. Monoäthyläther des Brenzkatechins), Veratrol (Dimethyläther), wie auch mit den drei isomeren zweiwertigen Phenolen selbst durchgeführt.

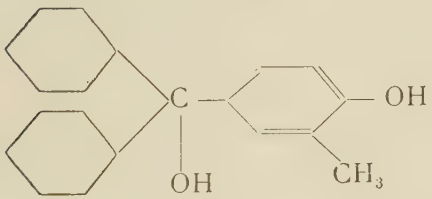
[1] Vergl. Tarczyński, Dissert. Freiburg (Schweiz), 1904, S. 19.

Da sich in keinem Falle eine zweite Modifikation der erhaltenen tertiären Säuren fassen ließ, wurden die Säuren durch Kohlenoxydabspaltung in die entsprechenden Carbinole verwandelt, welche ihrerseits untersucht wurden, namentlich mit Rücksicht auf ihre eventuelle Überführbarkeit in *strukturell* verschiedene Isomere.

Bistrzycki und Herbst haben nämlich gezeigt, daß das Diphenyl-o-kresylcarbinol in zwei verschiedenen Formen erhalten werden kann, die wahrscheinlich sich dadurch unterscheiden, daß die eine, die sogenannte α-Form, chinoid konstituiert ist, während die andere, die β-Form, ein echtes Phenol vorstellt:



α-Form.



β-Form.

Noch prägnanter unterscheiden sich die beiden Formen des Carbinols, das durch Kohlenoxydabspaltung aus der 3-Methoxy-4-oxy-triphenylessigsäure von Bistrzycki und Tarczyński erhalten werden kann. Es empfiehlt sich aber, hier darauf noch nicht einzugehen, sondern dies erst im experimentellen Teile an geeigneter Stelle (S. 29) zu tun.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der p-Tolilsäure.

Die in dieser Arbeit angewandte p-Tolilsäure wurde nach der ausführlichen Vorschrift von Blaser[1] dargestellt:

Eine Mischung von 50 g p-Toluylaldehyd mit 100 g Alkohol von 96 Volproz. wurde unter Zusatz von 25 ccm 40 %-iger Cyankaliumlösung 1 ½–2 Stunden lang auf dem Wasserbade in starkem Sieden gehalten. Beim Abkühlen scheidet sich Toluoïn vom Schmelzpunkt 88° als Krystallbrei ab.

Dieses p-p'-Dimethylbenzoïn (15 g) wird durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (35 g) vom spezifischen Gewicht 1,3–1,35 zu Tolil (p-p'-Dimethylbenzil) oxydiert.[2]

Die Überführung von Tolil in Tolilsäure erfolgt am besten so, daß man dasselbe (8 g) mit 10 %-iger Kalilauge (500 ccm) 18 Stunden lang in einem kupfernen Kolben unter Rückfluß kocht. Die Säure schmolz bei 132°.

[1] Blaser: Dissert. Freiburg (Schweiz), 1909, S. 19; vergl. Stierlin, Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 380 (1889), und Gisiger, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 3589 (1906), sowie Gattermann, Ann. d. Chem. **347,** 364 (1906).

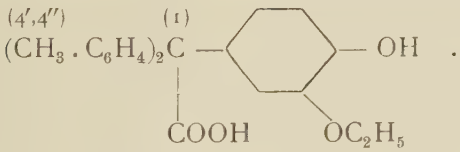
[2] Vgl. die Vorschrift zur Benzil-Darstellung in: Levy und Bistrzycki, Anleitung zur Darstellung org. Präparate, 4. Aufl. (1902), S. 162.

Sie wurde ohne weiteres zu den Kondensationen verwendet, da die Krystallisation (aus Wasser) mit großen Verlusten verbunden ist.

Die Tolilsäure wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit mit Brenzkatechin, seinen beiden Methyläthern (Guajacol und Veratrol, sowie seinem Monoäthyläther (Ajacol) kondensiert; ferner mit Resorcin und Hydrochinon. Da die Reaktion mit Ajacol am eingehendsten untersucht worden ist — sie lieferte die besten Ausbeuten und zahlreiche, leicht faßbare Derivate — soll sie an erster Stelle beschrieben werden. Daran wird sich die Beschreibung der Kondensationen mit Guajacol und Veratrol reihen; hiernach sollen die Paarungen mit den zweiwertigen Phenolen abgehandelt werden.

4.4′-Dimethylbenzilsäure und Ajacol:

3-Aethoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure,



Die Kondensation von Tolilsäure mit Ajacol [1] wurde analog ausgeführt wie die der Benzilsäure mit Guajacol. [2]

Zu einer auf dem Wasserbade unter Rückfluß

[1] Bezogen von der chem. Fabrik v. Heyden, Radebeul.

[2] Tarczyński, Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1904, S. 29.

siedenden Lösung von 10 g Tolilsäure (1 Mol.) und 6,6 g Ajacol (1 Mol.) in 80 ccm Benzol wurden allmählich 6 ccm (etwa 14 g) Zinntetrachlorid ($1^1/_3$ Mol.) hinzugefügt. Die Mischung nahm sofort eine tief rote Färbung an, die bei weiterem Erhitzen noch dunkler wurde. Nach $^3/_4$-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Das Gemisch wird in einem Scheidetrichter erst mit stark verdünnter Salzsäure und dann mit reinem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Der zurückbleibenden Benzolschicht wird durch 6 %-ige Sodalösung (von circa 40°–50° C.) die entstandene tertiäre Säure entzogen. Die beiden Schichten werden getrennt und die Sodalösung nach dem Filtrieren und Erkalten mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die Säure fällt in gelblichen Flocken aus. Das Rohprodukt, etwa 13 g (80 % der theoretisch möglichen Menge), krystallisiert aus Eisessig, in welchem es beim Erhitzen leicht löslich ist, auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen, mikroskopischen Täfelchen. Sie schmolzen nach vorhergehendem Erweichen bei 183°–184° unter bräunlich-gelber Färbung, die übrigens schon vor dem Schmelzen bemerkbar wird (ungefähr von 125° an). Die Verbindung ist bereits bei Zimmertemperatur ziemlich leicht löslich in Alkohol von 92 Gewichtsprozent. Aus diesem krystallisiert sie in mikroskopischen, meist zu Büscheln vereinigten, rhombenförmigen Täfelchen. Sie sind in kochendem Äther schwer löslich, fast unlöslich in kochendem Ligroin; ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol. Die Säure löst sich in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung, ebenso im verdünntem, wäßrigem Ammoniak; aus letzterer Lösung wird auf langsamen, tropfenweisen Zusatz von Ammoniumchlorid das Ammoniumsalz der Carbon-

säure in zu Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Blättchen ausgesalzen.

Die Ausbeute ist befriedigend: aus 10 g Tolilsäure bekam ich 9,5 g (56 % der berechneten Menge) des einmal aus Alkohol krystallisierten Produktes.

Die im Vakuum über Natronkalk getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

0,1750 g Substanz gaben
0,4890 g Kohlendioxyd und
0,1020 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$:
76,22 % C	76,59 % C
6,48 % H	6,39 % H

Nach der Zusammensetzung und der Entstehungsweise liegt ohne Zweifel die erwartete Äthoxy-oxydimethyl-triphenylessigsäure vor. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, daß die Hydroxylgruppe in Parastellung zum Zentralkohlenstoffatom anzunehmen ist. Denn die Säure liefert durch Kohlenoxydabspaltung ein Oxycarbinol, das beim Erhitzen quantitativ ein Molekül Wasser abgibt, wie dies für *para*-Oxytriphenylcarbinole charakteristisch ist und von einem meta-Oxy-Carbinol nicht zu erwarten wäre. Es war auch von vornherein wahrscheinlicher, daß der Tolilsäurerest in die Parastellung zum Hydroxyl und nicht zum Äthoxyl eingreifen würde.

Mit Rücksicht auf die beiden in der Einleitung (S. 8) erwähnten, verschieden schmelzenden Formen der 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure wurde stets darauf geachtet, ob etwa auch hier eine zweite Form der Säure faßbar wäre; doch wurden Anzeichen

einer solchen nie gefunden. Auch mehrere in dieser Absicht angestellte Krystallisationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln blieben erfolglos.

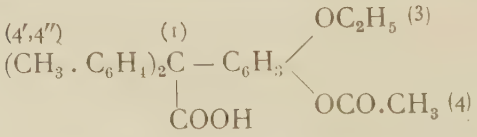
Natriumsalz.

Eine Probe der obigen Säure wurde in heißer konzentrierter Sodalösung gelöst. Beim Erkalten schied sich das Natriumsalz in mikroskopischen, farblosen Prismen aus, welche abfiltriert und aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung umkrystallisiert wurden. Sie wurden zuerst an der Luft, dann im Trockenschrank bei 125°, jedesmal bis zum konstanten Gewicht getrocknet und schließlich mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

0,1592 g lufttrockene Substanz gaben
0,0195 g Wasser und
0,0242 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{23}O_4Na + 3H_2O$:
12,24 % H_2O	11,92 % H_2O
5,06 % Na	5,07 % Na.

3-Aethoxy-4-acetoxy-4′,4″-dimethyl-triphenylessigsäure,



Zur näheren Charakterisierung der in Rede stehenden Säure wurde sie acetyliert. 1 g Säure wurde mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und einigen ccm

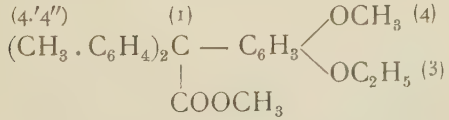
Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht, indem die verdampfende Essigsäure durch Anhydrid ersetzt wurde. Nach einigen Minuten wurde die Mischung bis zur breiigen Konsistenz eingekocht, abgekühlt und mit Wasser einige Stunden lang stehen gelassen. Dabei erstarrte das zuerst ölige Produkt. Es wurde mehrmals mit Wasser zerrieben und auf porösem Ton getrocknet. Aus Benzol krystallisiert es bei Zusatz von Ligroin in mikroskopischen Prismen, welche nach vorhergehendem Erweichen bei 183°–185° schmelzen. Sie sind in der Hitze leicht löslich in Benzol oder Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. Beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung wird die Verbindung klar gelöst.

Analyse des bei 100° getrockneten Produktes:

0,1620 g Substanz gaben
0,4450 g Kohlendioxyd und
0,0936 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{26}O_5$:
74,91 % C	74,64 % C
6,42 % H	6,22 % H

3-Aethoxy-4-methoxy-4′.4″-dimethyltriphenylessigsäure-methylester,



Bei der Methylierung der Äthoxyoxysäure mit Dimethylsulfat wird nicht nur das Phenol-, sondern auch das Säurehydroxyl methyliert.

Ein Gramm der Säure (1 Mol.) wird mit 10 ccm 10 %-iger Kalilauge (4 Mol.) und 1,8 g Dimethylsulfat (2 Mol.) kräftig durchgeschüttelt. Man trage dafür Sorge, daß die Lösung stets alkalisch bleibe und die Temperatur nicht erheblich steige. Nach einiger Zeit scheidet sich das Methylierungsprodukt in öligem Zustande aus und erstarrt bald darauf, besonders leicht beim Zufügen von Wasser. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildet der Ester zu Drusen vereinigte, flache, zugespitzte Prismen, die bei 122°–123° schmelzen. Sie sind selbst in kochendem Methylalkohol auffallend schwer löslich, dagegen leicht löslich in Benzol von Zimmertemperatur.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten und im Schiffchen verbrannten Produktes ergab folgende Zahlen:

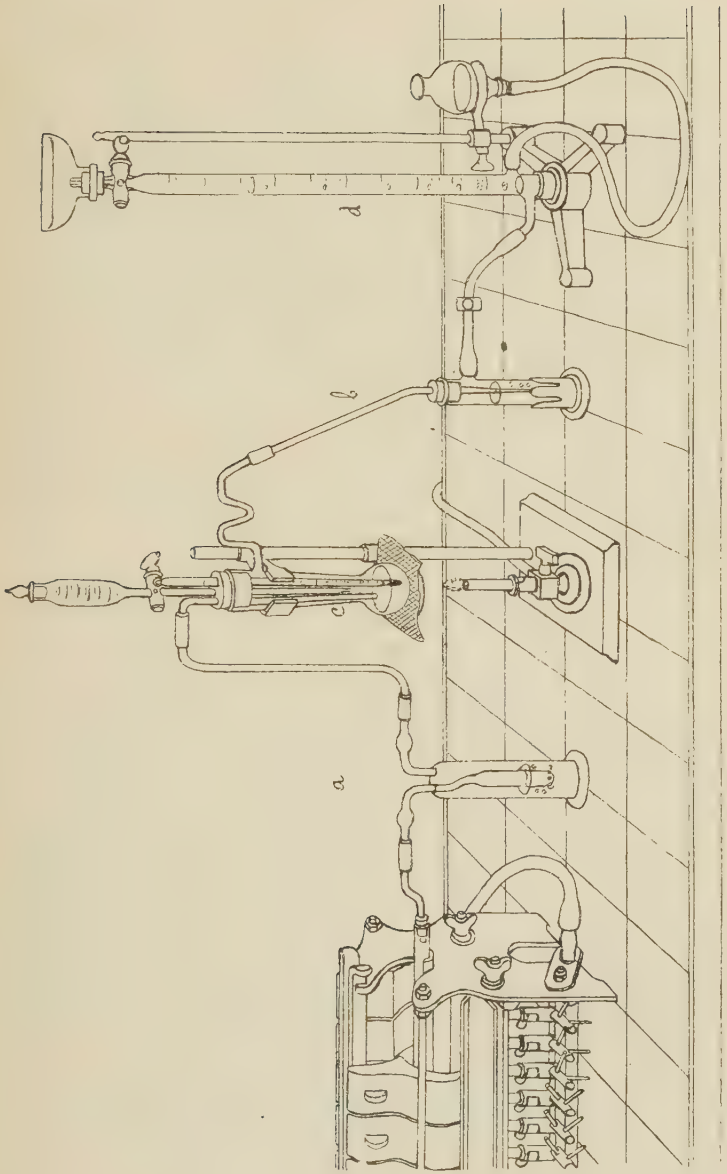
0,1822 g Substanz gaben
0,5138 g Kohlendioxyd und
0,1152 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_4$:
76,92 % C	77,23 % C
7,02 % H	6,93 % H

Wie zu erwarten, wird der vorliegende Körper von warmer, verdünnter Kalilauge nicht aufgenommen.

Kohlenoxydabspaltung aus der 3-Aethoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure.

Die vorliegende tertiäre Säure spaltet, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, Kohlenoxyd ab. Die Bestimmung des entweichenden Gases wurde in


d
b
a

der im hiesigen Laboratorium üblichen Weise ausgeführt.

In ein etwa 75 ccm enthaltendes Rundkölbchen mit nach oben erweitertem Halse, an welchem ein mehrmals gebogenes Ableitungsrohr angeschmolzen ist, wird eine abgewogene Menge Substanz gebracht. Das Kölbchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein Thermometer, ein Gaseinleitungsrohr und einen Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure trägt. An das Kölbchen wird zunächst ein Gefäß mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung, dann ein Azotometer angefügt.

Nachdem die Luft aus dem Apparate durch einen Strom von getrocknetem Kohlendioxyd (entwickelt durch Erhitzen von Natriumbicarbonat) verdrängt worden ist, läßt man aus dem Hahntrichter zu der Substanz etwa 15 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure (von 92–94 %) zufließen. Alsbald beginnt eine starke Gasentwicklung, indem die Säure mit tief orangeroter Farbe in Lösung geht. Nachdem die Gasentbindung in der Kälte aufgehört hatte, wurde die Lösung allmählich bis auf 100° erhitzt unter andauerndem langsamem Durchleiten von Kohlendioxyd. Nachdem das Volumen des aufgefangenen Kohlenoxydes konstant geworden war, wurde das Gas zur Bestimmung der beigemengten kleinen Luftmenge in frisch dargestellte ammoniakalische Kupferchlorürlösung übergedrückt, die es bis auf 0,8 ccm absorbierte. Dieser Rest ist als Stickstoff zu betrachten, dessen Volumen einer Luftmenge von etwa 1 ccm entspricht, die von dem ursprünglichen Volumen in Abzug gebracht wurde.

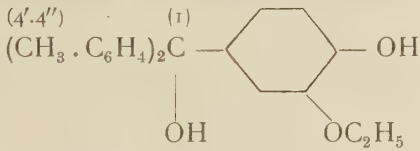
0,2884 g Substanz lieferten
19,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 687 mm Barometerdruck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$ — CO:
7,20 % CO	7,39 % CO

In der zwischengeschalteten Natriumbicarbonatlösung war keine schweflige Säure nachweisbar, deren Vorhandensein auf eine oxydative Wirkung der Schwefelsäure hingedeutet hätte.

Die im Zersetzungskölbchen hinterbliebene schwefelsaure Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser einen tief rot gefärbten Niederschlag, vermutlich das der Säure entsprechende Carbinol. Um dasselbe zu charakterisieren, wurde es in größerer Menge dargestellt.

3-Aethoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylcarbinol,



1 g der fein gepulverten 3-Äthoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure wird mit ungefähr 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Alsbald beginnt wieder bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Kohlenoxydentwicklung und die Säure geht mit orangeroter Färbung in Lösung. Man vermeide dabei jede Erwärmung, da diese die Ausbeute verschlechtert. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Reaktion beendet und die klare Lösung läßt auch beim Umschwenken kein Gas mehr entweichen. Sie wird nun in dünnem Strahle unter starkem Umrühren in die 20-fache Menge Wasser gegossen. Es scheidet sich sofort das Carbinol, noch ziemlich intensiv rot gefärbt, aus. Beim Aus-

waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton nimmt es eine viel hellere (gelbliche) Farbe an. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser und unter teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels wird das Carbinol *weiß* erhalten in Form von zu dichten Büscheln vereinigten Nädelchen und schmilzt dann bei 136°–137°. Schon vorher (zwischen etwa 120° und 130°) färbte es sich einwenig gelblich. Die Schmelze ist gelblich-braun. Bei stärkerem Erhitzen treten in der geschmolzenen Masse Gasbläschen auf (Wasserdampf vergl. S. 32). Der angegebene Schmelzpunkt läßt sich noch etwas erhöhen sowohl durch mehrmalige Wiederholung der beschriebenen Krystallisation oder schneller, indem man das Carbinol mit verdünnter Natronlauge erhitzt, die trübe Lösung filtriert und durch eingeleitetes Kohlendioxyd übersättigt. Das so ausgefällte Carbinol schmolz bei 142°–143° ohne vorherige Gelbfärbung und ohne Zersetzung. Letztere trat erst bei etwa 225° ein.

In heißem Benzol ist das vorliegende Carbinol[1] leicht löslich und krystallisiert daraus in dicht verfilzten, mikroskopischen Nädelchen. Von Äther wird es beim Erhitzen ziemlich schwer aufgenommen und bei teilweiser Verdunstung desselben in ähnlichen Formen wie aus Benzol erhalten. In schönen, langen, flachen Prismen scheidet sich das Carbinol aus erkaltetendem Methylalkohol aus, in dem es in der Hitze leicht löslich ist. Von kaltem Chloroform wird es leicht aufgenommen ziemlich schwer dagegen von kochendem Ligroin, aus welch' letzterem es in feinen Nadeln krystallisiert,

[1] Es wurde eine nicht mit Kalilauge behandelte Substanzprobe von Schmelzpunkt 136°-137° verwendet.

die zu konzentrischen Büscheln vereinigt sind. In Eisessig löste es sich beim Erhitzen leicht mit rotoranger Farbe. Von normaler Kalilauge wird das Carbinol erst beim Kochen klar gelöst, nicht dagegen, als 0,05 g Substanz mit 10 ccm $^{n}/_{6}$-Kalilauge gekocht wurde.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten, aus Aceton + Wasser krystallisierten Substanz ergab das erwartete Resultat.

0,1699 g Substanz lieferten
0,4922 g Kohlendioxyd und
0,1080 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_3$:
79,01 % C	79,31 % C
7,22 % H	6,89 % H

Die Ausbeute an Carbinol war ziemlich befriedigend. Aus 1 g Säure erhielt ich 0,4 g des einmal aus Aceton + Wasser krystallisierten Produktes.

Wie bei ähnlichen p-Oxy-triphenylcarbinolen (S. 29) läßt sich auch hier eine zweite Form des Carbinols fassen, leider jedoch viel schwerer und minder sicher, als etwa beim o-Kresolyl-diphenylcarbinol.

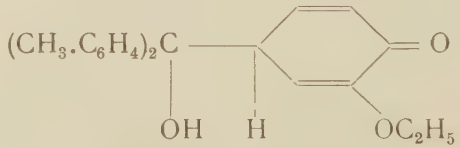
Gießt man nämlich die schwefelsaure Lösung des Carbinols ganz langsam unter Umrühren in viel Schnee, so bekommt man gewöhnlich ein Produkt das, erst aus Benzol, dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, mikroskopische Nädelchen bildet, die schon bei 113° unter Gasentwicklung und nach vorhergehender Bräunung schmelzen. Die schmelzende Substanz erscheint *rot*, was auf den (partiellen) Übergang in das entsprechende Chinoid hindeutet.

Die Analyse dieses Carbinols führte zu folgenden Zahlen.

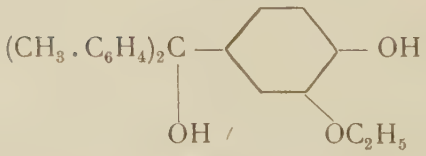
0,1710 g Substanz gaben
0,4990 g Kohlendioxyd und
0,1100 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_3$:
79,58 % C	79,31 % C
7,14 % H	6,89 % H

Wie man sieht, ist dieses Carbinol mit dem vom Schmelzpunkte 136°–137° gleich zusammengesetzt. Auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sowie in der Schwerlöslichkeit in kalter normaler Kalilauge sind augenfällige Unterschiede gegenüber dem ersteren Carbinol *nicht* zu bemerken. Löst man das Carbinol vom Schmelzpunkt 113° in kochender Kalilauge und leitet Kohlendioxyd in die Lösung, so fällt die bei 136°–137° schmelzende Form aus. In der niedriger schmelzenden Modifikation des Carbinols liegt vermutlich die chinoide α-Form vor, während das höher schmelzende Isomere die β-Form vorstellen dürfte:



α-Form



β-Form.

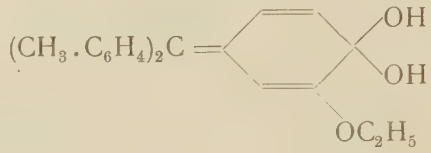
Für diese Annahme spricht die gelbliche Färbung der α-Form, der niedrigere Schmelzpunkt, die leichtere Abspaltung von Wasser, sowie ihre Überführbarkeit durch Alkali in die β-Form — alles Erscheinungen, die sich auch bei dem α-Carbinol aus o-Kresol (S. 15) finden; während das β-Isomere des letzteren Carbinols, gleich der vorliegenden Form vom Schmelzpunkt 136°–137°, farblos ist, höher schmilzt, schwerer Wasser verliert und durch Lösen in Kalilauge nicht verändert wird. Auffällig ist allerdings, daß das in Rede stehende β-Carbinol sich ebenso schwer in Alkali löst wie die α-Verbindung, während bei den entsprechenden o-Kresol- oder Guajacol-Derivaten sehr merkliche Unterschiede in dieser Hinsicht bestanden: die β-Formen lösten sich momentan, die α-Formen viel langsamer. Vielleicht kann man im vorliegenden Falle die Schwerlöslichkeit der β-Form dadurch erklären, daß das gebildete Alkalisalz in der kalten, überschüssigen normalen Lauge schwer löslich ist, während es hydrolytisch zerlegt wird, wenn man diese Lauge verdünnt.

Das genauere Studium dieser Verhältnisse wäre gewiß von erheblichem Interesse gewesen; es wurde aber dadurch sehr erschwert, daß die α-Form nicht immer zu erhalten war, sondern oft statt ihr die β-Form entstand.

Übrigens möge bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, daß die oben angegebene Formel der α-Form nicht bewiesen ist. Diese Modifikation kann entstanden gedacht werden durch Addition von Wasser an das in der konzentrierten Schwefelsäure in Lösung befindliche Chinoid (dessen Zustand in dieser Lösung [1] auch noch fraglich ist.) Diese Wasseraddition *könnte* aber

[1] Vgl. Hantzsch, Z. f. physik. Chem. **61**, 284, 288, 308 (1908).

nach Bistrzycki [1] auch anders verlaufen, zum Beispiel unter Bildung von Hydraten, die im Sinne der folgenden Schemata konstituiert wären:



oder

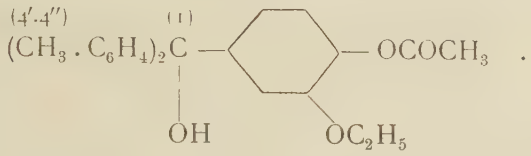
Es ist sogar nicht einmal ohne weiteres ausgemacht, daß die Addition von Wasser bei allen Chinoiden *gleichartig* vor sich geht: die Anwesenheit verschiedener Substituenten in verschiedenen Stellungen könnte ja auch einen verschiedenartigen Verlauf in den einzelnen Fällen bedingen.

Wie man sieht, ist das Problem recht kompliziert und wird wohl noch zahlreicher Untersuchungen zu seiner Aufklärung bedürfen.

Das Carbinol vom Schmp. 113° konnte nicht in genügender Menge gewonnen werden, um es näher zu untersuchen. Die im folgenden beschriebenen Derivate wurden aus dem aus Aceton umkrystallisierten Carbinol vom Schmp. 137° dargestellt.

[1] Privatmitteilung.

3-Aethoxy-4-acetoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylcarbinol,



Zuerst wurde das eben genannte Carbinol (β-Form) acetyliert.

1 g desselben wurde mit 1 g fein gepulvertem, entwässertem Natriumacetat gemengt und mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, das ein dünner Brei entstand. Die Mischung wurde nun zum gelinden Sieden erhitzt und der Überschuß an Essigsäureanhydrid langsam weggekocht, bis der Rückstand dickbreiig wurde. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser stehen gelassen und verrieben, wobei es nach einiger Zeit fest wurde. Da es sich nicht gut krystallisieren ließ, wurde es einmal aus seiner Lösung in Eisessig mit Alkohol, ein zweites Mal aus Toluol mit Ligroin ausgefällt. So gereinigt, bildet es eine etwas gelbliche Masse und erweicht bei 124°.

Es wurde zur Analyse im Exsikkator getrocknet.

0,1728 g Substanz gaben
0,4880 g Kohlendioxyd und
0,1066 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_4$:
77,02 % C	76,92 % C
6,85 % H	6,66 % H

Das Acetylprodukt ist leicht löslich in Eisessig, Essigester oder Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther.

Quantitative Wasserabspaltung aus dem 3-Aethoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylcarbinol.

0,7500 g β-Carbinol wurden in ein Reagensglas gefüllt, das einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trug, durch den ein Gaszu- und -ableitungsrohr führten. Durch das eine nahe an die Substanz reichende Rohr wurde ein trockener Luftstrom durchgeleitet und das andere an ein gewogenes Chlorcalciumrohr angeschlossen. Nachdem alle Feuchtigkeit aus dem Apparate vertrieben war, wurde das Reagensglas im Glycerinbade allmählich bis auf 185° (Badtemperatur) unter beständigem Durchleiten von trockener Luft langsam erhitzt. Im Calciumchloridrohr wird alles Wasser zurückgehalten.

0,7500 g Substanz gaben
0,0382 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_3 - H_2O$:
5,10 % Wasser	5,17 % Wasser.

Da dieser Erhitzungsrückstand, wie in mehreren ähnlichen Fällen [1], nicht zu krystallisieren war, wurde er fein gepulvert und direkt analysiert.

0,1688 g Substanz gaben
0,5054 g Kohlendioxyd und
0,1030 g Wasser.

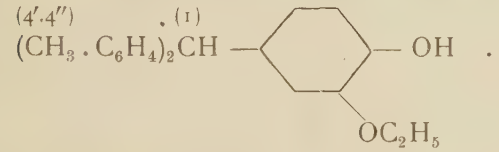
[1] Vergl. z. B. O. Dietsche, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1905, S. 32. A. Landtwing, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1906, S. 53. A. Blaser, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1909. S. 51. Bistrzycki und Fellmann, Ber. d. D. chem. Ges. **43,** 3586 (1910).

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$:
81,66 % C	83,63 % C
6,78 % H	6,66 % H

Wie man sieht, entsprechen diese Zahlen dem erwarteten Chinoid *nicht*, was vielleicht einer geringen Zersetzung der Substanz bei der hohen Temperatur, wie sie zur Wasserabspaltung notwendig war (185°), zuzuschreiben ist.

Eine Wiederholung des Versuches ergab kein günstigeres Resultat.

3-Aethoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylmethan,



Zur Überführung in den entsprechenden Methankörper wird 1 g β-Carbinol in überschüssigem Eisessig gelöst und in der Kälte mit soviel Wasser versetzt, daß eine geringe Trübung entsteht. Hierauf werden 2 g geraspeltes Zink hinzugegeben und das Ganze am Rückflußkühler ungefähr 2 Stunden gekocht. Die zuerst rötliche Färbung der Flüssigkeit verschwindet am Ende der Reaktion, und die Lösung wird farblos. Sie wird dann, noch heiß, vom überschüssigen Zink abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich das Methanderivat in farblosen, mikroskopischen Täfelchen oder kurzen Prismen aus und zwar in einer Ausbeute von 0,5 g. Nach der Krystallisation aus Eisessig + Wasser schmilzt die Verbindung bei 123°–124°. Sie ist leicht löslich in kochendem Eisessig oder in warmem Alkohol.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Natronkali getrocknet.

0,1562 g Substanz gaben
0,4746 g Kohlendioxyd und
0,1058 g Wasser.

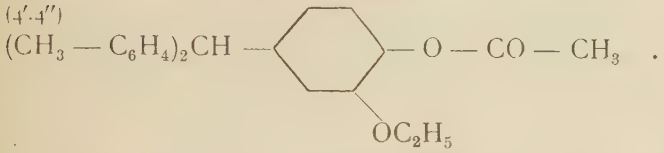
Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_2$:
82,87 % C	83,10 % C
7,52 % H	7,23 % H

Interessant ist das Verhalten des Körpers gegen Kalilauge. Er löst sich beim Kochen mit $^1/_3$-normaler Kalilauge nur spurenweise [1] : die abgekühlte und dann filtrierte Lösung wird nach Zusatz von Salzsäure nur leicht getrübt. Wird dagegen eine Lösung der Substanz in absolutem Alkohol mit mäßig verdünnter Kalilauge versetzt, so bleibt sie zunächst klar und wird erst auf Zusatz von viel Wasser stark getrübt, offenbar in Folge einer hydrolytischen Spaltung des Kaliumsalzes. Die klare Lösung dieses Phenols in alkoholisch-wäßriger Kalilauge läßt die Verbindung ausfallen, wenn Kohlendioxyd eingeleitet wird.

Um die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in diesem Oxymethankörper sicherzustellen, wurde er der Acetylierung und Methylierung unterworfen.

[1] Vergl. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3018 (1902); Bistrzycki und Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 660 (1904); Yssel de Schepper, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1910, S. 49; Seeberg, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1910, S. 41, 44, 46.

3-Aethoxy-4-acetoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylmethan,



In der früher (S. 20) angegebenen Weise acetyliert, liefert das Oxymethan zunächst eine ölige Masse, welche beim Stehen unter Wasser bald erstarrt. Sie wird mit frischem Wasser gut verrieben, abgesaugt und auf porösem Ton getrocknet. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Ligroin in zugespitzten Prismen, welche bei 84° schmelzen und selbst bis 270° im Schmelzpunktröhrchen keine Veränderung erkennen lassen.

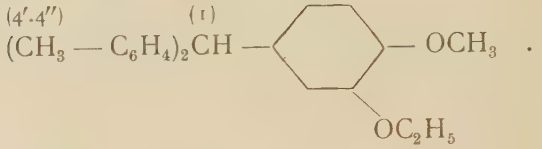
Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers:

0,1612 g Substanz gaben
0,4723 g Kohlendioxyd und
0,1030 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_3$:
79,91 % C	80,21 % C
7,10 % H	6,92 % H

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Benzol. Die Ausbeute aus 1 g Oxymethan betrug nach einmaliger Krystallisation 0,6 g des Acetylproduktes.

3-Aethoxy-4-methoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylmethan,



Die Methylierung des Oxymethans erfolgt durch mehrstündiges Schütteln mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat und überschüssiger Kalilauge. (Vergl. S. 22.) Sie läßt sich auch mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali bei 100° ausführen. Das Methylierungsprodukt wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei es in rhombenförmigen Täfelchen oder Prismen erhalten wurde. Ähnliche Formen scheiden sich aus Benzol + Ligroin aus. Es schmilzt nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 118°. Der Körper ist in Benzol in der Kälte leicht löslich, schwieriger in Ligroin. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bleibt diese ungefärbt und nimmt die Substanz nicht in erheblichem Maße auf.

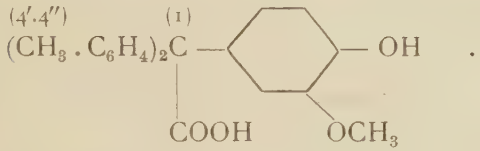
0,1606 g Substanz gaben nach dem Trocknen im Vakuum
0,4884 g Kohlendioxyd und
0,1072 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_2$:
82,96 % C	83,23 % C
7,41 % H	7,51 % H

Die Ausbeute an Methylprodukt ist befriedigend.

4.4′-Dimethylbenzilsäure und Guajacol :

3-Methoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure,



Die Kondensation mit Guajacol wurde analog der mit Ajacol (S. 18) ausgeführt.

Nach dem Auswaschen der Benzolschicht mit verdünnter Salzsäure und sodann mit reinem Wasser (im Scheidetrichter) verfährt man zweckmäßig folgendermaßen : Man läßt die Benzolschicht in ein Becherglas ab und fügt unter Umrühren warme, konzentrierte Sodalösung hinzu. Es scheidet sich alsbald das in letzterer fast unlösliche Natriumsalz aus, welches abgesaugt, mit starkem Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Es wurde aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung umkrystallisiert, an der Luft getrocknet und einer Krystallwasser- und Natriumbestimmung unterworfen.

0,2040 g Substanz gaben bei 125°
0,0388 g Wasser und mit Schwefelsäure abgeraucht
0,0312 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4Na + 5\,H_2O$:
19,02 % Wasser	18,98 % Wasser
4,96 % Natrium	4,85 % Natrium

Zur Abscheidung der Säure wird die filtrierte Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Wird die ausgefällte Säure (2,2 g aus 2,5 g Tolilsäure aus Eisessig unter Zusatz von Wasser krystallisiert, so bekommt man sie gewöhnlich (nicht immer!) in Verbindung mit einem Molekül Krystallessigsäure. Letztere beginnt schon unter 80° sich zu verflüchtigen, indem die Substanz erweicht, so, daß ein scharfer Schmelzpunkt nicht zu beobachten ist.

Um die Krystallessigsäure quantitativ zu bestimmen, wurde eine im Vakuumexsikkator über Natronkali getrocknete Substanzprobe auf einem Uhrglase bei 115° bis zum konstanten Gewicht erhitzt.

0,1893 g Substanz verloren
0,0276 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_6 + C_2H_4O_2$:
14,57 % $C_2H_4O_2$	14,21 % $C_2H_4O_2$

Zwei Analysen der exsikkatortrocknen Säure lieferten entsprechende Werte.

I.	II.	
0,1774	0,1730	g Substanz gaben
0,4640	0,4520	g Kohlendioxyd und
0,1014	0,1014	g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{22}O_4 + C_2H_4O_2$:
C	71,34 %	71,26 %	71,09 %
H	6,35 %	6,51 %	6,13 %

Eine ähnliche Verbindung mit Krystallessigsäure wurde vor kurzem bei der 4-Oxy-2-bromtriphenylessigsäure von Wohlleben[1] im hiesigen Laboratorium beobachtet.

Will man die Säure mit Sicherheit frei von Essigsäure erhalten, so ist die aus dem Natriumsalz mit Salzsäure abgeschiedene Säure aus Methylalkohol mit oder ohne Zusatz von Wasser zu krystallisieren, wobei sie in mikroskopischen, farblosen, prismatischen Täfelchen gewonnen wird. Sie schmelzen nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen bei 158°–159°, beginnen aber schon viel früher (von etwa 115° an) sich gelblich zu färben.

0,1758 g Substanz gaben
0,4895 g Kohlendioxyd und
0,1020 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4$:
75,94 % C	76,21 % C
6,44 % H	6,07 % H

Die krystallessigfreie Säure ist leicht löslich in kaltem Methylalkohol oder Äther sowie in siedendem Benzol; äußerst schwer dagegen in siedendem Ligroin. Auf ihrer Lösung in verdünntem Ammoniakwasser fällt aus Zusatz von konzentrierter Salmiaklösung das Ammoniumsalz der Oxysäure aus.

Eine andere Modifikation dieser Säure (vergl. S. 12) ist bisher nicht beobachtet worden. Doch sei erwähnt, daß die Säure *bisweilen* auch aus wäßriger Essigsäure ohne Krystallessigsäure erhalten wurde, was wohl durch

[1] Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1909, S. 89.

eine andere Konzentration der Lösung und eine entsprechend veränderte Krystallisationstemperatur zu erklären ist.

Die 3-Methoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure (verwendet wurde ein essigsäurefreies Präparat) löst sich leicht unter Kohlenoxydentwickelung in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter, bei größerer Konzentration bräunlich orangeroter Farbe. Die quantitative Kohlenoxydbestimmung wurde in der auf Seite 24 angegebenen Weise ausgeführt. Sie lieferte wieder fast die theoretisch berechnete Menge des Gases.

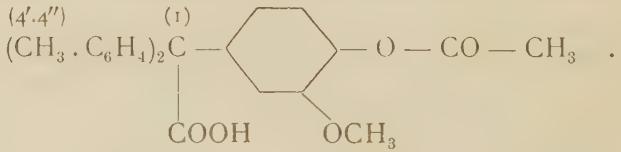
0,1659 g Substanz gaben
11,2 ccm Kohlenoxyd bei
16° und 712 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4$ — CO :
7,36 % CO	7,73 % CO

Die schwefelsaure Lösung wurde zuletzt bis auf 160° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser entstand kein erheblicher Niederschlag, was auf eine Sulfonierung des primär gebildeten Carbinols (S. 43) hindeutet.

Zur näheren Charakterisierung wurde die obige Säure acetyliert und methyliert.

3-Methoxy-4-acetoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure,



Die Acetylierung wurde in der auf Seite 20 angegebenen Weise ausgeführt.

Das Produkt erstarrte beim Stehen unter Wasser allmählich vollständig. Es wurde hierauf gut mit Wasser zerrieben, auf porösem Ton getrocknet und aus Benzol + Ligroin unter teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels oder aus Methylalkohol umkrystallisiert. Aus letzterem scheidet sich die Verbindung auf Zusatz von etwas Wasser in mikroskopischen, farblosen, zu konzentrischen Aggregaten vereinigten, wetzsteinähnlichen Blättchen aus. Sie sind leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Methylalkohol, noch weniger in kochendem Benzol. Beim leichten Anwärmen wird der Körper von verdünnter Sodalösung aufgenommen; das entstehende Natriumsalz ist im überschüssigen Natriumcarbonat schwer löslich. Die acetylierte Säure färbt sich beim Erhitzen allmählich gelblich, erweicht von etwa 209° an und schmilzt bei 211,5°–213,5°.

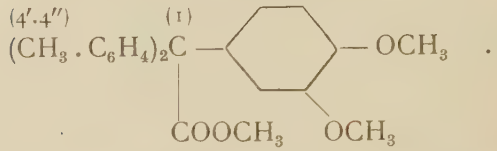
Zur Analyse wurde sie bei 110° getrocknet.

0,1850 g Substanz gaben
0,5044 g Kohlendioxyd und
0,1036 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_5$:
74,36 % C	74,25 % C
6,22 % H	5,94 % H

Die Ausbeute betrug aus 1 g Oxysäure etwa 0,6 g an einmal krystallisiertem Produkt.

3.4-Dimethoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure-methylester,



1 g der Phenolsäure wird mit 6 ccm Dimethylsulfat und 30 ccm 15 %-iger Kalilauge einige Zeit kräftig geschüttelt. Das Methylierungsprodukt fällt in Flocken aus, welche abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen werden. Es krystallisiert aus Methylalkohol in gut ausgebildeten Prismen, die bei 108° schmelzen. Sie sind in siedendem Ligroin oder schon in kaltem Äther ziemlich leicht löslich und lassen sich aus ersterem umkrystallisieren.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Esters ergab folgende Zahlen:

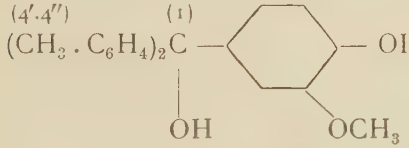
0,1900 g Substanz lieferten
0,5340 g Kohlendioxyd und
0,1150 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_4$:
76,65 % C	76,92 % C
6,72 % H	6,66 % H

Der Ester löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, doch ist bei Zimmertemperatur eine Gasentwicklung kaum bemerkbar, während sie bei der Phenolsäure aus Guajacol deutlich auftritt.

Die Ausbeute an Rohprodukt war fast quantitativ.

3-Methoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylcarbinol,



Diese Verbindung wird in analoger Weise aus der entsprechenden Säure dargestellt, wie das 3-Äthoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylcarbinol aus der Ajacol-Säure (S. 25).

Um das Carbinol zu reinigen, wird es aus Aceton + Wasser umkrystallisiert, dann in verdünnter Kalilauge gelöst, daraus mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt und nun aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin umkrystallisiert. So wurden feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten, die unter geringer Gelbfärbung bei 128° schmolzen. Das Carbinol ist ziemlich leicht löslich in kochendem Ligroin, sehr leicht in kaltem Aceton. Aus Ligroin krystallisiert es in Büscheln feiner, farbloser mikroskopischer Nadeln, ähnlich aus Aceton. In normaler Kalilauge ist das Carbinol bei ganz gelindem Anwärmen löslich ; bei Zusatz von stärkerem Kali fällt ein farbloses Kaliumsalz in feinen, schimmernden Blättchen aus.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen :

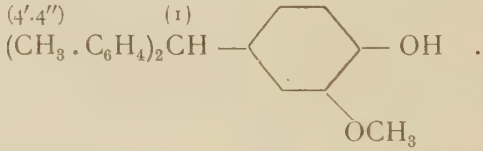
0,1686 g Substanz gaben
0,4858 g Kohlendioxyd und
0,1030 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_3$:
78,76 % C	79,04 % C
6,78 % H	6,58 % H

Die Ausbeute an Carbinol betrug etwa 0,3 g aus 1 g Säure nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin.

Versuche, das vorliegende Carbinol zu einer andern Form umzulagern, blieben erfolglos, weil sie zu Produkten führten, die nicht anders zu reinigen waren, als mit Hilfe von Kalilauge, durch deren Wirkung ein eventuell vorhandenes chinoides Produkt wieder in den isomeren Phenolkörper verwandelt werden mußte. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß spätere Versuche dennoch zu dem gewünschten chinoiden Isomeren führen könnten.

3-Methoxy-4-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylmethan,



Die Reduktion des vorstehend beschriebenen Carbinols wurde ganz genau wie die des analogen Äthoxycarbinols ausgeführt (S. 33). Das Methanderivat krystallisiert aus Eisessig + Wasser in mikroskopischen Prismen, welche bei 68° schmelzen, oder auch aus Benzol bei Zusatz von Ligroin in zu Aggregaten vereinigten prismatischen Täfelchen.

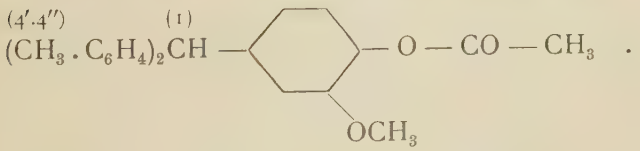
Zur Aanalyse wurde der Körper im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1646 g Substanz gaben
0,5002 g Kohlendioxyd und
0,1074 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2$:
83,18 % C	83,02 % C
7,27 % H	6,89 % H

Dieser Phenolkörper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit Orange-Farbe ; dagegen wird die Lösung in Eisessig auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure gar nicht gefärbt (abweichend vom Carbinol), durch mehr Salzsäure ganz schwach rosa. Beim Kochen mit normaler Kalilauge löst sich die Verbindung zu einer etwas trüben Flüssigkeit, die auch durch wiederholtes Filtrieren nicht klar erhalten wird ; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt das gelöste Oxymethan in Flocken aus. Wendet man erheblich stärkere Kalilauge an, so kann man die Bildung eines Kaliumsalzes beobachten, das in der überschüssigen Lauge schwer löslich ist und auch bei Zusatz von viel Wasser nicht in Lösung geht, weil es anscheinend eine Hydrolyse erleidet.

3-Methoxy-4-acetoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylmethan,



Zum Nachweis der Hydroxylgruppe wurde das obige Methanderivat in der üblichen Weise acetyliert (S. 20).

Das unter Wasser erstarrte Rohprodukt wurde aus Ligroin krystallisiert. So wurden mikroskopische, sechsseitige Täfelchen erhalten, die bei 93°–94° schmelzen. Sie sind in Ligroin schon in der Kälte ziemlich löslich, sehr leicht in kaltem Benzol.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum getrocknet.

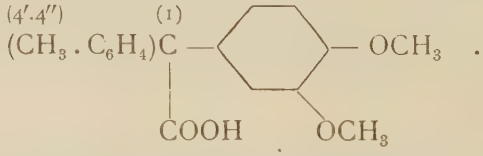
0,1574 g Substanz gaben
0,4634 g Kohlendioxyd und
0,0966 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$:
80,30 % C	80,00 % C
6,81 % H	6,66 % H

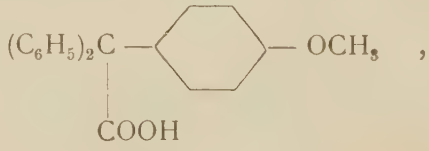
Die Ausbeute betrug 0,4 g an Acetylprodukt aus 1 g des Oxymethans.

Kondensation der 4.4′-Dimethylbenzilsäure mit Veratrol :

3.4-Dimethoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure,



Daß die Benzilsäure sich nicht nur mit Phenolen, sondern auch mit Phenoläthern kondensiert, ist verhältnismäßig spät festgestellt worden. Verbindungen wie die p-Methoxytriphenylessigsäure,



sind zuerst auf Umwegen erhalten worden, nämlich entweder (als Ester) durch Methylieren der entsprechenden Oxy-säuren [1] oder durch Paarung der Diphenylchloressigsäure (aus Benzilsäure und Phosphoroxychlorid) [2] mit Phenoläthern unter Verwendung von Aluminiumchlorid. [3]

Erst Bistrzycki und Rentschler [4] zeigten, daß die Kondensation der Benzilsäure mit den Alkyläthern des β-Naphtols unter Vermittelung von Zinntetrachlorid durchgeführt werden kann, während sie bei den Alkyläthern des α-Naphtols *unter den gleichen Umständen* nicht eintritt. Daß auch die einfachsten Phenoläther, Anisol und Phenetol, dieser Reaktion zugänglich sind, haben erst ganz vor kurzem Bistrzycki und Rostworowski festgestellt. [5]

Die p-Tolilsäure kondensiert sich nach Bistrzycki und Blaser [6] mit den letztgenannten Phenoläthern ohne Schwierigkeit. Daß sie auch mit dem Äther eines zweiwertigen Phenols, dem Veratrol, reagiert, zeigt der folgende Versuch.

Fügt man zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 2,5 g Tolilsäure (1 Mol.) und 1,5 g Veratrol (1 Mol.) in 40 ccm Benzol 1,5 ccm wasserfreies Zinntetrachlorid ($1\,^1/_4$ Mol.) in kleinen Anteilen hinzu, so nimmt die

[1] Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3067 (1901).

[2] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** S. 145 (1903).

[3] Vgl. Hans Schmitz, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1906, S. 47.

[4] Vgl. O. Rentschler, Dissert. Freiburg (Schweiz) 1906, S. 28.

[5] Privatmitteilung des Hrn. Prof. Dr. Bistrzycki.

[6] Vgl. Blaser, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1909, S. 39.

Flüssigkeit alsbald eine rötliche Farbe an. Nach 25 Minuten langem Kochen wird die Benzollösung in einem Scheidetrichter zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser durchgeschüttelt. Man bringt sie jetzt in ein Becherglas und fällt durch Zusatz von warmer, konzentrierter Sodalösung unter engerischem Umrühren das in überschüssiger Soda schwer lösliche Natriumsalz. Dieses wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in kochendem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die 3.4-Dimethoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure fällt in weißen Flocken schön aus, die beim Krystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser in meist sechsseitige, relativ dicke, mikroskopische Täfelchen übergehen. Sie schmilzt nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 192°–193° und ist in kochendem Äthylalkohol ziemlich schwer löslich, ähnlich in siedendem Methylalkohol ; in Benzol ist sie selbst in der Siedehitze schwer löslich.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen :

0,1646 g Substanz gaben
0,4610 g Kohlendioxyd und
0,0976 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$:
76,38 % C	76,59 % C
6,58 % H	6,38 % H

Ähnlich wie in Sodalösung ist die Säure auch in Ammoniakwasser schwer löslich, selbst beim Erwärmen ; aus der Lösung krystallisiert auf Zusatz von Salmiaklösung das Ammoniumsalz der Säure in konzentrisch

gruppierten, mikroskopischen Nädelchen, als schwerer, weißer Niederschlag.

Auch bei dieser Säure wurde darauf geachtet, ob nicht vielleicht eine anders schmelzende Modifikation gelegentlich aufträte, oder durch Krystallisationsversuche zu erhalten wäre, was indessen nie der Fall war.

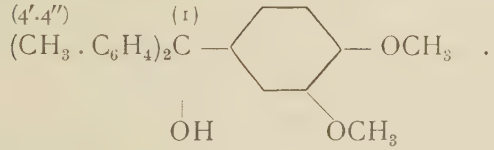
Die Säure spaltet, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, sehr leicht Kohlenoxyd ab.

0,2010 g Substanz lieferten (vgl. S. 24)
14,2 ccm Kohlenoxyd bei
17° und 712 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$ — CO :
7,12 % CO	7,44 % CO

Der größte Teil des Kohlenoxyds wird schon bei Zimmertemperatur entwickelt. Die Säure geht dabei unter orangeroter Färbung in Lösung. Diese Lösung wurde zum Schluß allmählich bis auf 100° erwärmt.

3.4-Dimethoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylcarbinol,



Um dieses Carbinol zu erhalten, wird 1 g der entsprechenden Säure mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Nach Beendigung der Gasentwicklung bei Zimmertemperatur wird die orangerote Lösung in die 20-fache Menge Wasser unter gutem Umrühren

eingegossen. Dabei scheidet sich das Carbinol in *fast farblosen* Flocken aus und die Lösung erscheint nahezu ungefärbt.

Die in analoger Weise abgeschiedenen p-*Oxy*triphenylcarbinole sind stets ziemlich stark *gefärbt*. Das Carbinol krystallisiert aus Methylalkohol bei Zusatz von Wasser in mikroskopischen Prismen oder Täfelchen, welche nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 117°-118° schmelzen. Die Ausbeute an einmal krystallisiertem Produkt beträgt 0,6 g. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

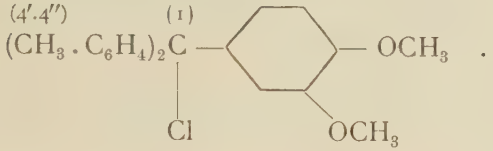
0,1652 g Substanz gaben
0,4818 g Kohlendioxyd und
0,1082 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_3$:
79,54 % C	79,31 % C
7,27 % H	6,89 % H

Der vorliegende Körper ist schon in der Kälte in Benzol leicht löslich, ebenso in siedendem Eisessig, weniger in kochendem Äther, schwer in siedendem Methylalkohol. Die Lösung in heißem Eisessig ist orangerot; auf Wasser-Zusatz krystallisiert die Verbindung in wohlausgebildeten Prismen aus.

Eine isomere Modifikation dieses Carbinols wurde nicht beobachtet und war auch nicht zu erwarten, wenn die auf S. 15 wiedergegebene Anschauung über die beiden Formen des p-Oxy-triphenylcarbinols richtig ist.

3.4-Dimethoxy-4′.4″-dimethyl-triphenylchlormethan,



Wird das eben beschriebene Carbinol mit absolutem Äther übergossen und in diesen, nach Zusatz von einigen Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums [1], trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich rot und das Carbinol geht in Lösung. Dieselbe wird vom Chlorcalcium in eine Schale abgegossen und im Vakuum über Natronkalk zum Verdunsten gebracht. Das hinterbleibende krystallisierte Carbinolchlorid wird mit einwenig absolutem Äther angerührt, auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden farblose, zu Bündeln vereinigte Prismen erhalten. Sie sind (zerrieben) in der Siedehitze in Benzol oder Chloroform ziemlich leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich ; von Schwefelkohlenstoff werden sie schon in der Kälte reichlich aufgenommen. Beim Aufbewahren in Flaschen mit eingeriebenem Stopfen zersetzt sich das Chlorid allmählich unter Salzsäureabspaltung, schneller beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit absolutem Alkohol erhält man eine rote Lösung unter Auftreten von Aldehydgeruch [2]. Infolge der großen Zersetzlichkeit dieses Chlorides wurde es nicht absolut rein erhalten, wie die Chlorbestimmung

[1] Straus, Ann. der Chem. **370,** 316, Anmerkung 3 (1909).

[2] Vgl. Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 2399 (1902) und Dietsche, Dissert. Freiburg (Schweiz) 1905, S. 28, wo sich weitere Literaturangaben finden.

zeigt. Auch der Schmelzpunkt kann nicht mit aller Sicherheit angegeben werden; an einer frisch dargestellten Probe wurde er bei 112°–114° beobachtet, stieg aber beim Aufbewahren der Substanz schnell, ebenso beim Umkrystallisieren.

Zur Chlorbestimmung (nach Carius) wurde das Chlorid unter vermindertem Druck über Natronkalk getrocknet.

0,1640 g Substanz gaben
0,0611 g Silberchlorid.

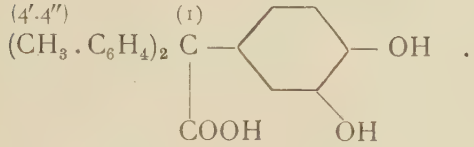
Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{23}O_2Cl$:
9,15 % Cl	9,70 % Cl

Es wurden mehrere Versuche angestellt, um das Chlorid durch Abspaltung von Methylchlorid in das entsprechende Chinoid überzuführen, was ja im Falle des Di-methoxy-triphenylcarbinolchlorides Bistrzycki und Tarczyński[1] gelungen war. Auch hier entwickelte sich allerdings beim Erhitzen auf 180°–200° Methylchlorid; die hinterbleibende braunrote Schmelze war aber trotz aller Mühe nicht zum Krystallisieren zu bringen. Auf ihre nähere Untersuchung wurde daher verzichtet.

[1] Vgl. Tarczyński, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1904, S. 50.

4.4′-Dimethylbenzilsäure und Brenzkatechin :

3.4-Dioxy-4′.4″-dimethyltriphenylessigsäure,



Die Reaktion wurde in der Seite 17 beschriebenen Weise ausgeführt unter Verwendung von

2,5 g Tolilsäure (1 Mol.)
1,2 g Brenzkatechin (1,1 Mol.)
60–70 ccm Benzol und
1,5 ccm Zinntetrachlorid (1 $^1/_4$ Mol.)

Die Lösung nimmt sofort eine rote Färbung an, die bei 20 Minuten langem Kochen in ein dunkles Violettrot übergeht. Die noch warme Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure und hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen, dabei scheidet sich das Kondensationsprodukt farblos und krystallinisch aus (nur 1,2 g = 29% der theoretisch möglichen Menge). Es wird abgsaugt, mit Benzol ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, wobei mikroskopische, oft zu dichten Aggregaten vereinigte, prismatische Täfelchen erhalten werden, die — wahrscheinlich infolge einer oberflächlichen Oxydation — ein wenig violett gefärbt sind. Die einzelnen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope farblos. Die Verbindung färbt sich bei ungefähr 165° bräunlich, allmählich immer dunkler ; bei ungefähr 210° tritt starke Zersetzung ein unter Schwärzung.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

0,1516 g Substanz gaben
0,4200 g Kohlendioxyd und
0,0755 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
75,56 % C	75,86 % C
5,53 % H	5,74 % H

Die Zahlen entsprechen der erwarteten Dioxysäure. Sie ist sehr schwer löslich in kochendem Benzol, leicht dagegen in heißem Alkohol oder Eisessig, aus welchem sie in mikroskopischen, rhombenförmigen Blättchen krystallisiert. Von Äther wird sie weniger leicht aufgenommen. In verdünntem, kaltem Ammoniakwasser löst sich die Säure momentan, auch in verdünnter kalter Sodalösung; doch findet namentlich im letzteren Falle eine Trübung der Lösung statt unter Ausscheidung von roten Flocken — höchst wahrscheinlich infolge einer Oxydation. Beim Kochen der alkalischen Lösung färbt sie sich braunrot und wird klar.

Die fein gepulverte Säure löst sich schon bei Zimmertemperatur in konzentrierter Schwefelsäure unter Gasentwicklung mit Orange-Farbe auf; es spaltet sich dabei Kohlenoxyd ab. Beim Eingießen in Wasser fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, welcher vermutlich das entsprechende Carbinol darstellt, aber nicht näher untersucht wurde.

Die quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd lieferte folgende Zahlen:

0,2290 g Substanz gaben
15,7 ccm Kohlenoxyd bei
16° und 709 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$ — CO :
7,47 % CO	8,04 % CO

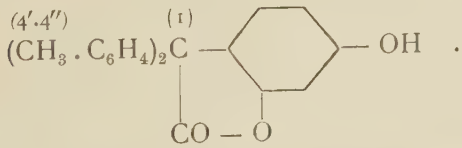
Über die analoge Kondensation mit Benzilsäure hat Tarczyński [1] einige vorläufige Versuche angestellt, doch konnte er das Reaktionsprodukt nicht krystallisiert erhalten.

Auch die Paarung der Benzilsäure mit Resorcin hat Tarczyński ausgeführt [2] und zwar mit negativem Erfolge, da er die entstandene Verbindung nicht krystallisieren konnte. Tarczyński betrachtete diese Versuche nicht als abgeschlossen, wie er selbst angab. Inzwischen ist es Kohlhaas [3] gelungen, Benzilsäure und Resorcin miteinander zu paaren unter Verwendung von Eisessig + Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel.

Tolilsäure läßt sich mit Resorcin auch vermittelst Zinntetrachlorid kondensieren, wie im folgenden gezeigt werden soll.

4.4′-Dimethylbenzilsäure und Resorcin :

2.4-Dioxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Die Kondensation wurde mit denselben Mengenverhältnissen an Tolilsäure und Rersorcin und unter den-

[1] Tarczyński, Dissert. Freiburg (Schweiz) 1904, S. 28.
[2] loc. cit., S. 17.
[3] Kohlhaas, Dissert. Marburg, 1905, S. 9, 21.

selben Bedingungen wie die entsprechende Kondensation von Tolilsäure mit Brenzkatechin ausgeführt.

Schon beim Ausschütteln der Benzollösung mit Wasser fand eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt. Daher wurde die Lösung samt den Krystallen in einer Schale einige Zeit an der Luft gelassen, um das Benzol verdunsten zu lassen. Nun wurde das auskrystallisierte Lacton abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, wobei es in Prismen erhalten wurde, die bei 166,5°–167,5° schmolzen.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen, die auf das erwartete Lacton stimmen:

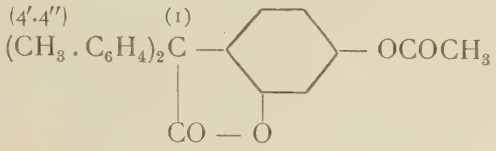
0,1781 g Substanz gaben
0,5230 g Kohlendioxyd und
0,0914 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
80,09 % C	80,00 % C
5,70 % H	5,46 % H

Das Lacton ist in der Siedehitze leicht löslich in Alkohol oder Eisessig oder Benzol, aus welch' letzterem es beim Erkalten in Büscheln mikroskopischer Prismen krystallisiert. In stark verdünnter Kalilauge löst es sich bei Zimmertemperatur, schneller bei ganz gelindem Anwärmen. Von verdünnter Sodalösung wird es erst bei einigem Kochen aufgenommen. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht das Lacton mit violetter Farbe in Lösung, die bei stärkerem Erhitzen einen grünlichen Schimmer annimmt.

Die Ausbeute an Lacton ist fast quantitativ.

4-Acetoxy-2-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Um das vorliegende Lacton zu charakterisieren, wurde es acetyliert (vgl. S. 20).

Das getrocknete Rohprodukt krystallisiert aus Ligroin in zu Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 99°–101°.

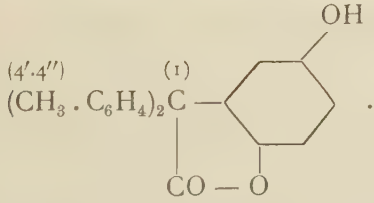
0,1764 g vakuumtrockene Substanz gaben
0,4976 g Kohlendioxyd und
0,0899 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4$:
77,37 % C	77,21 % C
5,69 % H	5,63 % H

Das Acetylprodukt ist leicht löslich in kochendem Ligroin oder in kaltem Benzol.

4.4′-Dimethylbenzilsäure und Hydrochinon:

2.5-Dioxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Die Paarung der Benzilsäure mit Hydrochinon ist

Tarczyński gelungen[1]. Auch bei der p-p'-Tolilsäure bietet sie keine Schwierigkeit.

Zu einer siedenden Lösung von 2,5 g Tolilsäure und 1,2 g Hydrochinon in 30 ccm Benzol werden nach und nach 1,5 ccm Zinntetrachlor hinzugefügt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit rot. Nach 25 Minuten langem Kochen ist die Reaktion beendet. Die Benzollösung wird mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und schließlich mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Die mit Calciumchlorid getrocknete Benzolschicht wird in einer Schale verdunsten gelassen und die hinterbleibende Krystallmasse aus Alkohol unter Zusatz von Wasser krystallisiert. So wurde das Lacton in Form von farblosen, mikroskopischen, rechtwinkligen Täfelchen erhalten. Es schmilzt bei 183°, erweicht aber ganz kurz vorher ein wenig.

Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes:

0,1694 g Substanz gaben
0,4974 g Kohlendioxyd und
0,0874 g Wasser.

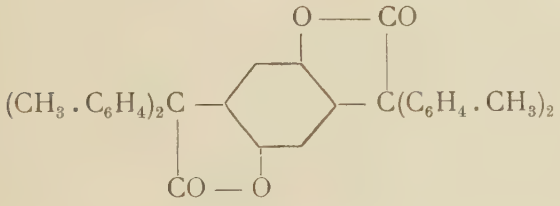
Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
80,08 % C	80,00 % C
5,73 % H	5,46 % H

Das Lacton ist in der Siedehitze in Alkohol leicht löslich, ähnlich auch in kochendem Benzol, aus dem es beim Erkalten in feinen, mikroskopischen Prismen krystallisiert. In Äther ist es schon bei Zimmertemperatur

[1] Tarczyński, Dissert. Freiburg (Schweiz), 1904, S. 24. Vergl. Staudinger und Bereza, Ann. d. Chem. **380**, 267 (1911).

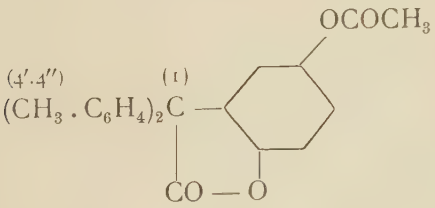
ziemlich leicht löslich. Von warmer konzentrierter Schwefelsäure wird es mit bräunlicher Farbe aufgenommen ; auch beim Anwärmen mit verdünnter Kalilauge wird es unter Braunfärbung gelöst.

Um festzustellen, ob vielleicht bei Verwendung von 2 Mol. Tolilsäure auf ein Mol. Hydrochinon ein Dilacton der Formel



entstände, wurde ein entsprechender Versuch angestellt ; doch trat der zweite Tolilsäurerest nicht ein. Es wurde vielmehr das gleiche Lacton wie vorher erhalten.

5-Acetoxy-2-oxy-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Das Lacton aus Hydrochinon liefert (nach S. 20 behandelt) ein Acetylprodukt, das aus Ligroin in mikroskopischen Nädelchen krystallisiert. Schmelzpunkt : 103°–104,5°.

0,1630 g vakuumtrockene Substanz gaben
0,4632 g Kohlendioxyd und
0,0866 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4$:
77,50 % C	77,21 % C
5,90 % H	5,63 % H

Der Körper ist leicht löslich in kochendem Ligroin oder in kaltem Äther.

Die Ausbeute aus 1 g Lacton beträgt ungefähr 0,5 g an einmal krystallisiertem Produkt.

LEBENSLAUF.

Geboren wurde ich Stanisław Władysław Sobolewski am 29. Oktober 1885 als Sohn des Gutsbesitzers Jan Sobolewski und seiner Eherfrau Franziszka, geborene Gajek, in Chwałki (Gouvernement Radom) in Polen. Ich besuchte das Progymnasium in Sandomierz, dann das Gymnasium in Radom. Im Jahre 1905 bestand ich das Maturitätsexamen in Mińsk, Rußland, und in demselben Jahre erfolgte meine Immatrikulation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz. Im Jahre 1909 bestand ich das Licentiatsschlußexamen und am 1. Februar 1911 an derselben Fakultät das Doktorexamen. Im Oktober 1911 wurde ich zum Assistenten der physiologischen Chemie und Physiologie an der gleichen Universität ernannt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, de Girard, Gyr, Kathariner, v. Kowalski.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.